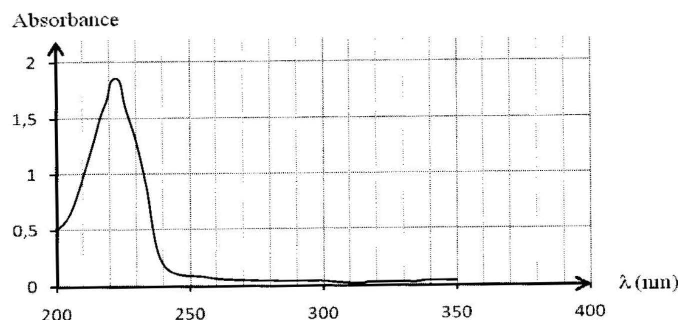
Fiche d'exercices 12 : Spectroscopie UV-visible, infra-rouge et RMN

Spectroscopie UV-visible

Exercice 1

On relève le spectre ultraviolet du 2-méthylbuta-1,3-diène :



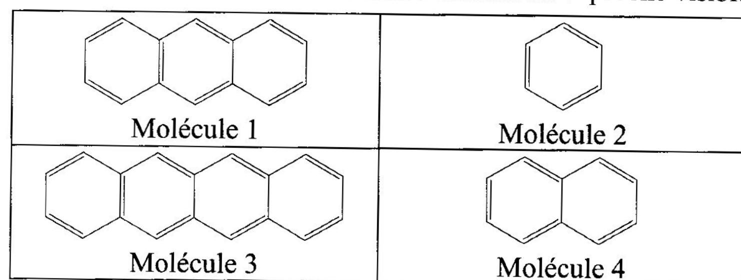
1. Quelle est la valeur de la longueur d'onde du maximum d'absorption ?
2. Quelle est la valeur de l'absorbance au maximum d'absorption ?
3. Pour réaliser ce spectre, on dissout le 2-méthylbuta-1,3-diène dans du méthanol. L'épaisseur de la cuve spectroscopique est standard : $\ell = 1{,}0$ cm et le coefficient d'absorption molaire a pour valeur $\varepsilon = 10800$ $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.

a) Quelle condition le solvant doit-il vérifier afin de pouvoir être utilisé en spectroscopie UV ?

b) Calculer la concentration molaire de la solution utilisée.

Exercice 2

Les molécules suivantes absorbent dans l'ultraviolet et proche visible :



Leurs longueurs d'onde au maximum d'absorption ont pour valeur classées dans l'ordre croissant :

λ_{max} (nm)	215	314	380	480

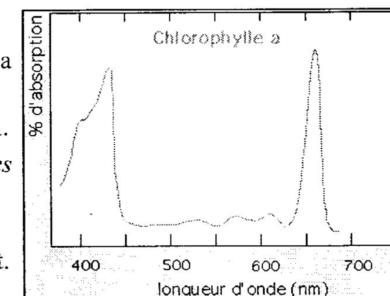
1. Redonner à chaque molécule sa valeur de longueur d'onde au maximum d'absorption.
2. Une de ces molécules absorbe dans le domaine visible.

a) Quelle est cette molécule ?

b) Dans quelle zone de couleur absorbe-t-elle ?

c) Quelle est sa couleur ?

Exercice 3



1. A quelle(s) longueur(s) d'onde absorbe la chlorophylle A ?
2. En déduire la couleur de la chlorophylle A.
3. *Une des caractéristiques spectroscopiques de la chlorophylle A est la suivante :*
   $\varepsilon = 111000$ *SI* ; $\lambda = 434$ *nm* ; $A = 0{,}74$

Donner l'expression de la loi de Beer-Lambert.

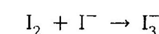
4. Quelle est l'unité du coefficient ε ?
5. Déterminer la concentration de la chlorophylle A dans cet échantillon sachent que la largeur de la cuve est de 1,0 cm.

Exercice 4

Document 1 – La solution de Lugol.

La solution de Lugol est un antiseptique proposé par le médecin français Jean Guillaume Auguste LUGOL au XIXe siècle. C'est une solution aqueuse de diiode I_2 et d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$). LUGOL a suggéré que sa solution iodée pourrait être utilisée dans le traitement de la tuberculose. Cette assertion a suscité un grand intérêt à l'époque. Bien qu'inefficace dans le traitement de la tuberculose, la solution de Lugol a été utilisée avec succès dans le traitement de la thyréotoxicose par PLUMMER. La solution de Lugol est aussi utilisée comme colorant vital en endoscopie digestive : elle est absorbée par les cellules normales de l'œsophage. Les zones ne prenant pas le colorant sont anormales et les biopsies orientées à leur niveau permettent d'améliorer le dépistage du cancer de l'œsophage dans les groupes à haut risque.

En présence d'un excès d'ions iodure I^-, le diiode réagit pour donner l'ion triiodure I_3^- selon la réaction :



$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$$

Cette solution antiseptique est donc une solution de triiodure de concentration molaire voisine de $c = 0{,}04$ $mol \cdot L^{-1}$.

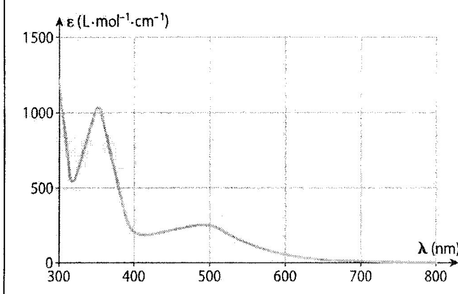
D'après fr.wikipedia.org/wiki/Jean_Lugol

VISIT…

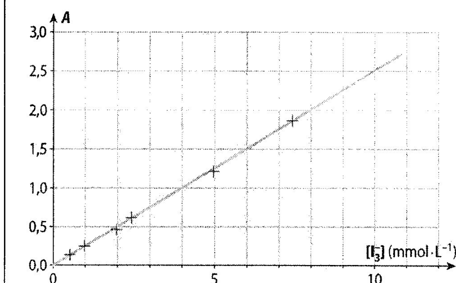
LANZAROTE Caliente.COM

Document 2 – Spectre UV-visible de l'ion triiodure I_3^- en solution aqueuse.

ε est le cœfficient d'extinction molaire de l'espèce.



Document 3 – Courbe d'étalonnage de l'ion triiodure I_3^- à une longueur d'onde λ = 500 nm, dans une cuve d'épaisseur ℓ = 1 cm.



3.1.1. Quel est l'ordre de grandeur du cœfficient d'absorption molaire ε_{350} de l'ion triiodure I_3^- à $\lambda = 350$ nm ?

3.1.2. À partir de cette valeur, calculer l'absorbance théorique A_{350} d'une solution de Lugol à 350 nm, dans une cuve d'épaisseur $\ell = 1$ cm.

3.1.3. L'absorbance maximale mesurable avec le spectrophotomètre dont l'apiculteur dispose pour ses tests est égale à 2. Justifier que les mesures soient effectuées à $\lambda = 500$ nm, après dilution d'un facteur dix.

3.2. Déterminer, par le calcul, le cœfficient d'absorption molaire ε_{500} de l'ion triiodure I_3^- à 500 nm.

3.3.1. La solution diluée au dixième possède une absorbance $A' = 1,00$. Que vaut sa concentration C' ?

3.3.2. Déterminer la concentration de la solution de Lugol C_L.

Exercice 5

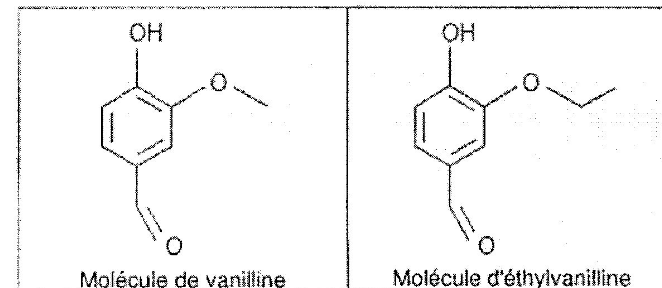
1. L'arôme de vanille

La vanille est le fruit d'une orchidée grimpante, le vanillier, qui a besoin d'un climat tropical chaud et humide pour se développer. On la cultive à Madagascar, à Tahiti, à La Réunion, en Amérique du Sud…

Elle est utilisée dans de nombreux domaines comme par exemple la parfumerie, l'industrie agro-alimentaire, en tant qu'intermédiaire de synthèse dans l'industrie pharmaceutique.

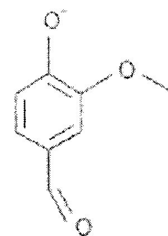
La composition de la gousse de vanille est très riche en arômes dont le principal est la vanilline. Du fait de son coût d'extraction élevé, on lui préfère souvent aujourd'hui la vanilline de synthèse ou encore l'éthylvanilline qui a un pouvoir aromatisant 2 à 4 fois plus grand.





Dosage spectrophotométrique de la vanilline contenue dans un extrait de vanille acheté dans le commerce

Principe du dosage



La vanilline contenue dans un échantillon du commerce (solution aqueuse sucrée) est extraite par du dichlorométhane.

Un traitement basique à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)}$ + $HO^-_{(aq)}$) permet ensuite de faire repasser la vanilline en solution aqueuse sous forme d'ion phénolate représenté ci-contre.

On réalise ensuite un dosage par étalonnage de cet ion par spectrophotométrie UV-visible afin de déterminer la concentration en vanilline de l'échantillon du commerce.

Protocole du dosage

Etape 1 : Extraction de la vanilline et passage en solution basique

- À 1,0 mL d'échantillon de vanille liquide, on ajoute 10 mL d'eau distillée.
- On procède à trois extractions successives en utilisant à chaque fois 20 mL de dichlorométhane.
- À partir de la phase organique, on extrait trois fois la vanilline avec 50 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 0,1 mol.L⁻¹.
- On rassemble les phases aqueuses.

Etape 2 : Préparation de la solution à doser et mesure de son absorbance

On introduit les phases aqueuses précédentes dans une fiole jaugée de 250 mL et on complète jusqu'au trait de jauge avec la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 0,1 mol.L⁻¹.

La mesure de l'absorbance de la solution à doser donne A = 0,88.

Etape 3 : Préparation d'une gamme étalon de solutions de vanilline basique et mesure de leur absorbance

À partir d'une solution mère de vanilline, on prépare par dilution dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 0,1 mol.L^{-1} des solutions filles et on mesure leur absorbance.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

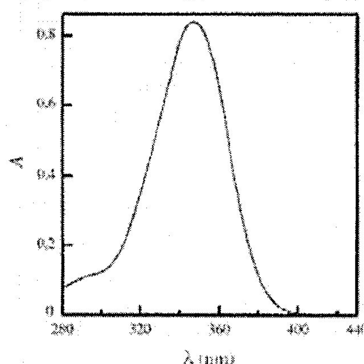
Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Solution fille	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Concentration en vanilline (mol.L^{-1})	$5{,}0\times10^{-5}$	$4{,}0\times10^{-5}$	$3{,}0\times10^{-5}$	$2{,}0\times10^{-5}$	$1{,}0\times10^{-5}$
Absorbance	1,36	1,08	0,81	0,54	0,27

Données :

- Couples acido-basiques de l'eau : H_3O^+ / H_2O et H_2O / HO^-
- Dichlorométhane CH_2Cl_2 : densité d = 1,33 ; non miscible à l'eau.
- Vanilline $C_8H_8O_3$:
  - Solubilité : soluble dans la plupart des solvants organiques, très peu soluble dans l'eau.
  - Masse molaire moléculaire : $M_{vanilline}$ = 152 g.mol^{-1}.

1.1. Le spectre d'absorption UV-visible de l'ion phénolate est donné ci-dessous :



1.1.1. Cet ion absorbe-t-il dans le domaine du visible ? Justifier la réponse à l'aide du graphe ci-dessus.

1.1.2. On rappelle que la présence de sept liaisons conjuguées ou plus dans une molécule organique qui ne présente pas de groupe caractéristique forme le plus souvent une substance colorée. Les solutions basiques de vanilline sont-elles colorées ? Expliquer pourquoi à l'aide de la structure de l'ion phénolate.

1.2. Dosage spectrophotométrique

1.2.1. A l'aide des mesures réalisées, représenter la courbe A = f(C)

1.2.2. Déterminer en détaillant la méthode utilisée la concentration en vanilline dans la solution à doser. On précise que la concentration en vanilline est égale à celle de l'ion phénolate.

1.2.3. En déduire la concentration en g.L^{-1} de vanilline dans l'échantillon de vanille liquide du commerce.

2. Structure des molécules

2..1. On fournit ci-dessous le spectre UV-visible du bichromate et du permanganate ainsi que du mélange de ces solutions. En expliquant votre méthode, déterminer la couleur de ces solutions.

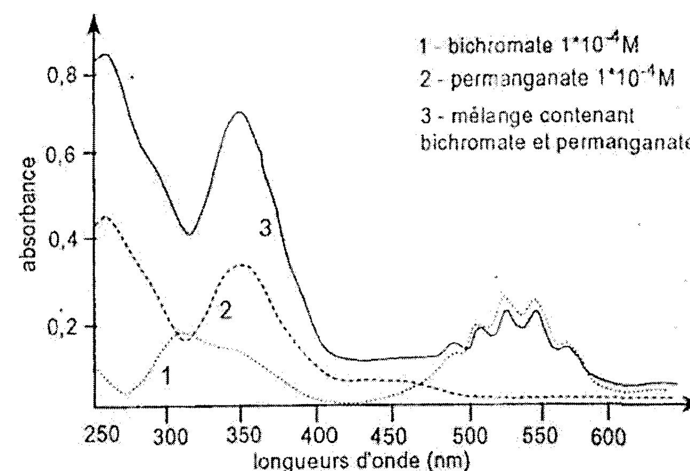
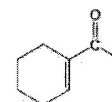
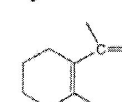


Fig. 2.4.- Analyse multicomposants. Spectre d'une solution de 10^{-4} M en permanganate, d'une solution 10^{-4} M de bichromate et d'une solution contenant $0{,}8.10^{-4}$ M de permanganate et $1{,}8.10^{-4}$ M de bichromate.

2.2. On fournit ci-dessous le spectre UV-visible de cétones. A partir de la structure de ces molécules, expliquer la différence de la longueur d'onde au maximum d'absorption.

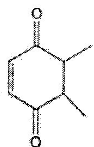
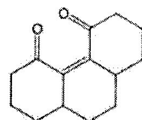
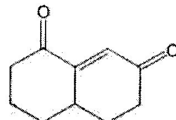


λ_{cal} = 237 nm



λ_{cal} = 249 nm

2.3. Répondre à la même question qu'en 2.2. concernant les terpènes et stéroïdes suivants :

Homocisoïdes	Hétérocisoïdes	Hémicisoïdes
		
λmax = 224 nm	255-263 nm	252 nm

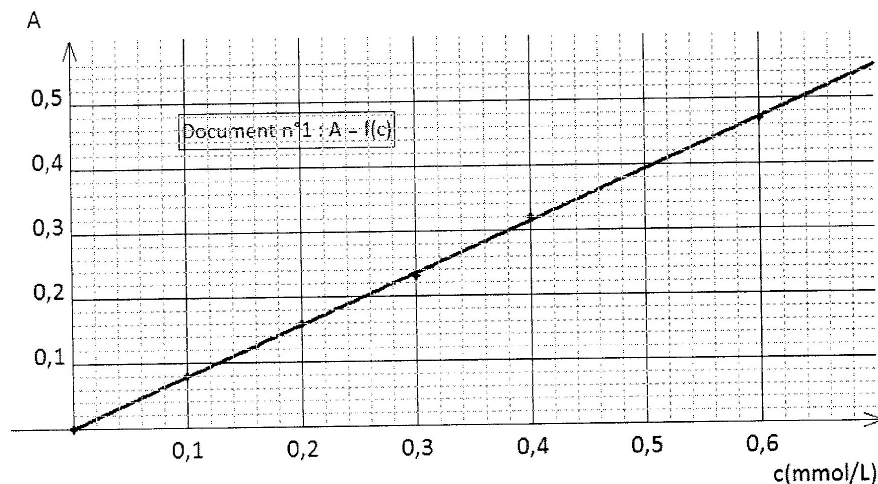
Exercice 6

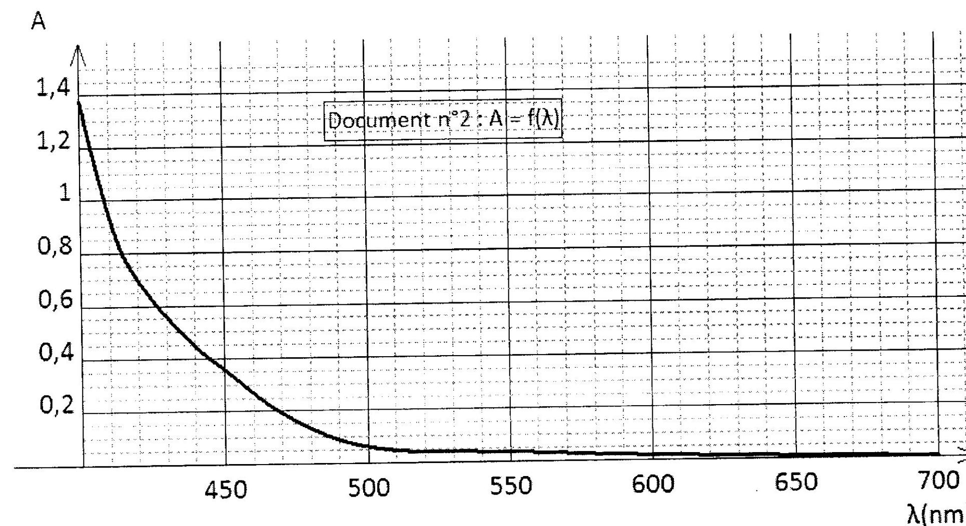
- Julie utilise un flacon contenant une solution aqueuse de diiode dont l'étiquette indiquant la concentration a disparu. Elle tente de déterminer cette concentration en utilisant un spectrophotomètre.

1) Julie utilise une échelle de teintes avec des solutions de diiode. Quelle condition sur les tubes à essais utilisés faut-il respecter pour réaliser correctement une échelle de teintes ?
2) Rappeler la loi de Beer-Lambert et 2 des conditions d'utilisation de cette loi.
Justifier la condition énoncée à la question précédente.

- Julie règle le spectrophotomètre sur λ = 475 nm. Elle mesure ensuite les absorbances des différentes solutions constituant l'échelle de teintes et trace la courbe A = f(c) donnée dans le document n°1 ci-dessous.

3) La solution de concentration inconnue possède une absorbance A_{475} = 0,35. Déterminer sa concentration c'.
4) La courbe spectrale de la solution de concentration 0,20 $mmol.L^{-1}$ est donnée dans le document n°2 ci-dessous. Montrer qu'elle est en accord avec le document n°1.



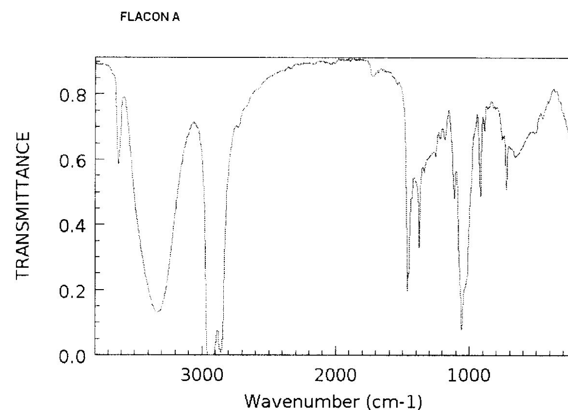


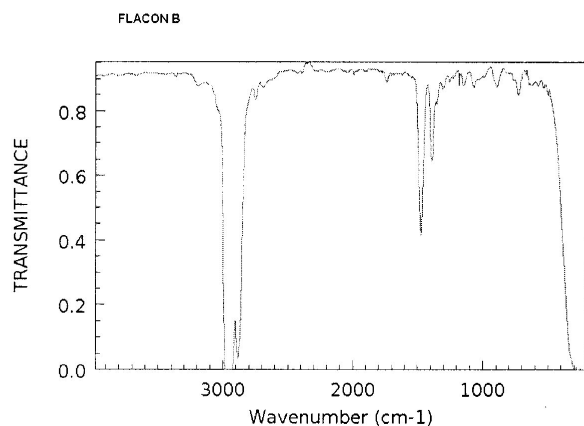
Spectroscopie infra-rouge

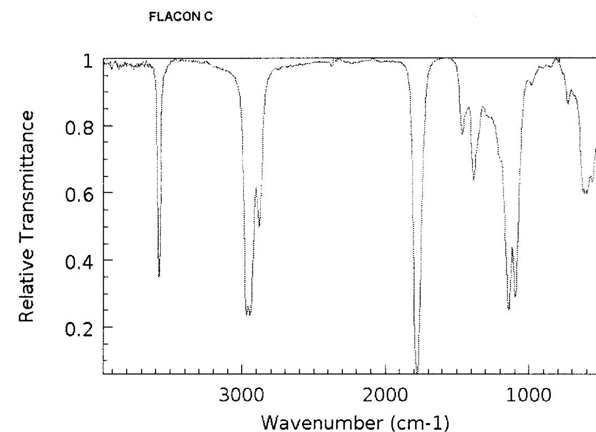
Exercice 7

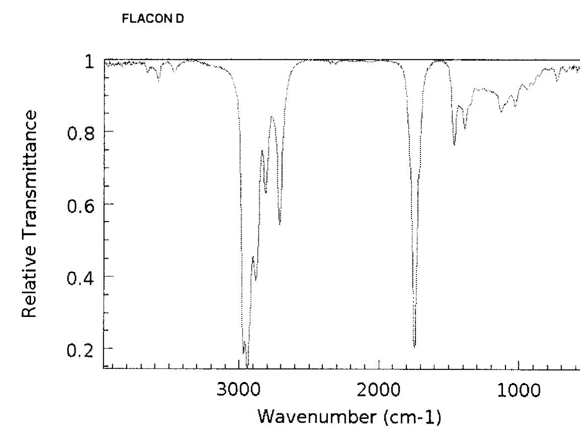
Un laborantin maladroit a mélangé les cinq étiquettes de cinq produits. Il effectue une analyse IR et il doit remettre les étiquettes en place. Aidez-le.

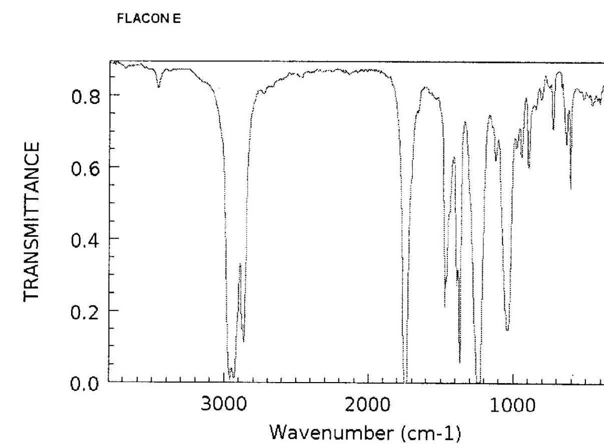
Solution 1 : hexane
Solution 2 : hexanal
Solution 3 : hexan-1-ol
Solution 4 : acide hexanoïque
Solution 5 : éthanoate d'hexyle











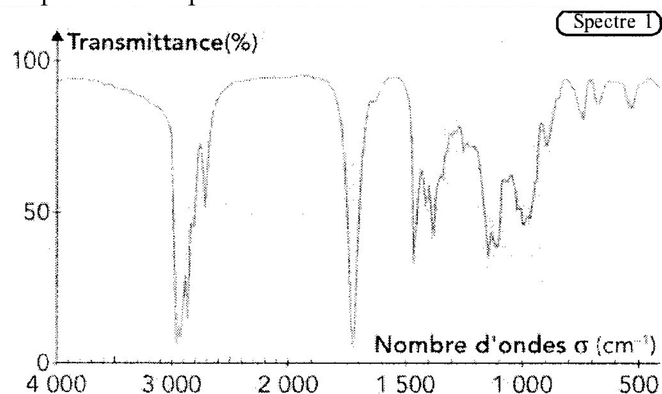
Exercice 8

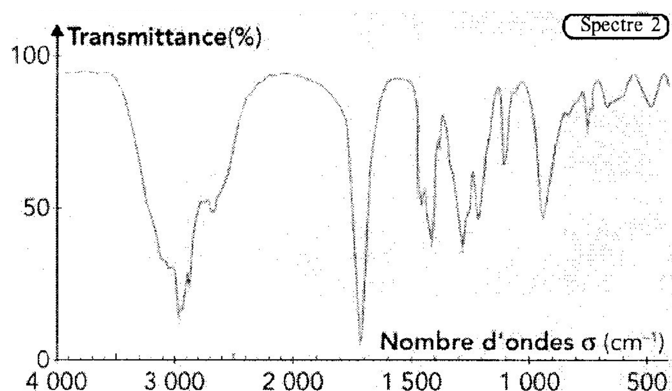
Le document en annexe présente les spectres infrarouge:

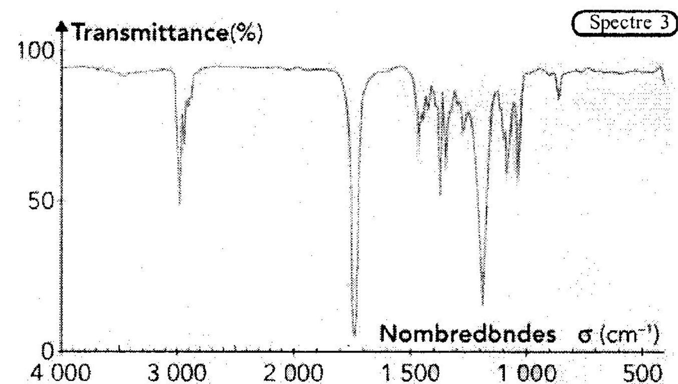
- ❑ pentan - 3 -one
- ❑ pentanal
- ❑ acide pentanoïque
- ❑ propanoate d'éthyl
- ❑ pentanamide
- ❑ pentan - 1 - amine

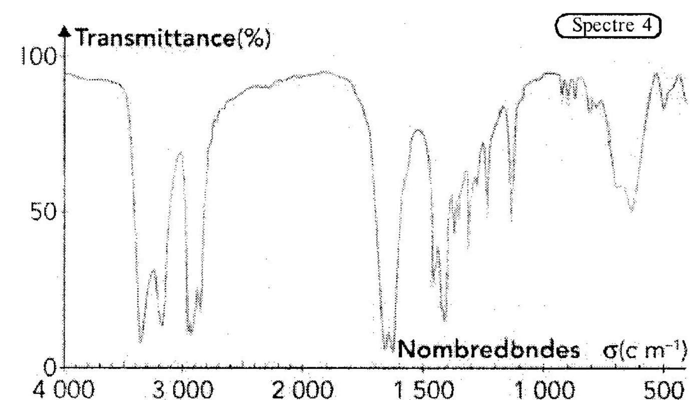
1. Ecrire la formule semi-développée de chacun de ces composés.

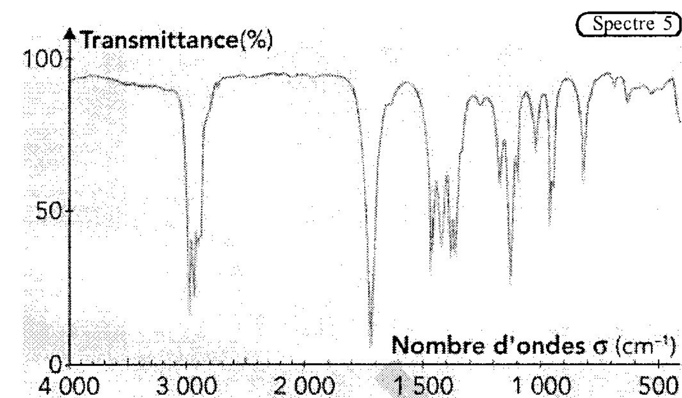
2. Associer un spectre à chaque molécule.

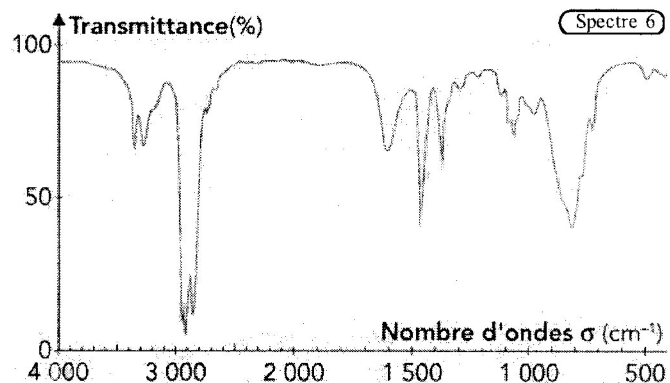












Exercice 9

Document 1

On trouve dans un document publié par l'Institut suisse de prévention de l'alcoolisme (ISPA) les informations suivantes :

« Quand une personne consomme de l'alcool, celui-ci commence immédiatement à passer dans le sang. Plus le passage de l'alcool dans le sang est rapide, plus le taux d'alcool dans le sang augmentera rapidement, et plus vite on sera ivre. L'alcool est éliminé en majeure partie par le foie. Dans le foie, l'alcool est éliminé en deux étapes grâce à des enzymes. Dans un premier temps, l'alcool est transformé en éthanal par l'enzyme alcool déshydrogénase (ADH). L'éthanal est une substance très toxique, qui provoque des dégâts dans l'ensemble de l'organisme. Il attaque les membranes cellulaires et cause des dommages indirects en inhibant le système des enzymes. Dans un deuxième temps, l'éthanal est métabolisé par l'enzyme acétaldéhyde déshydrogénase (ALDH). »

Alcool pur : Ethanol : C_2H_6O

↓ Enzyme ADH

Ethanal C_2H_4O

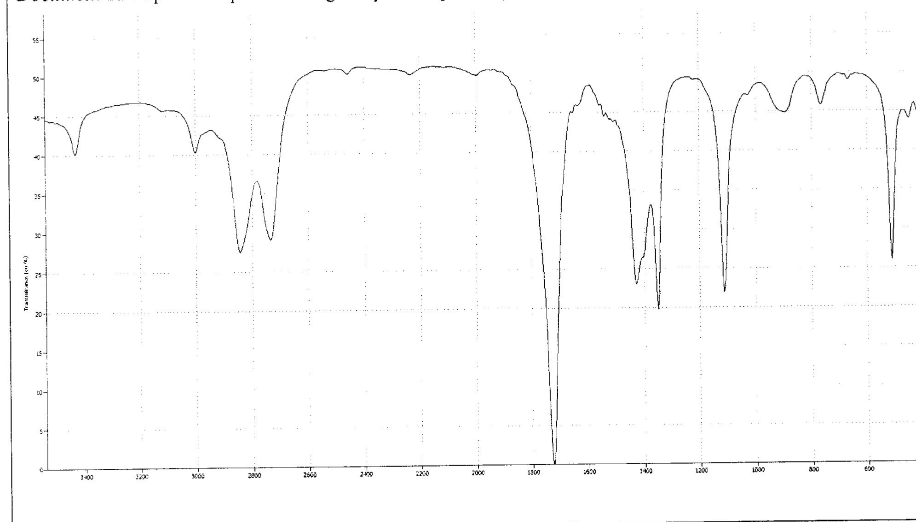
↓ Dégradation ultérieure...

Synthèse du cholestérol

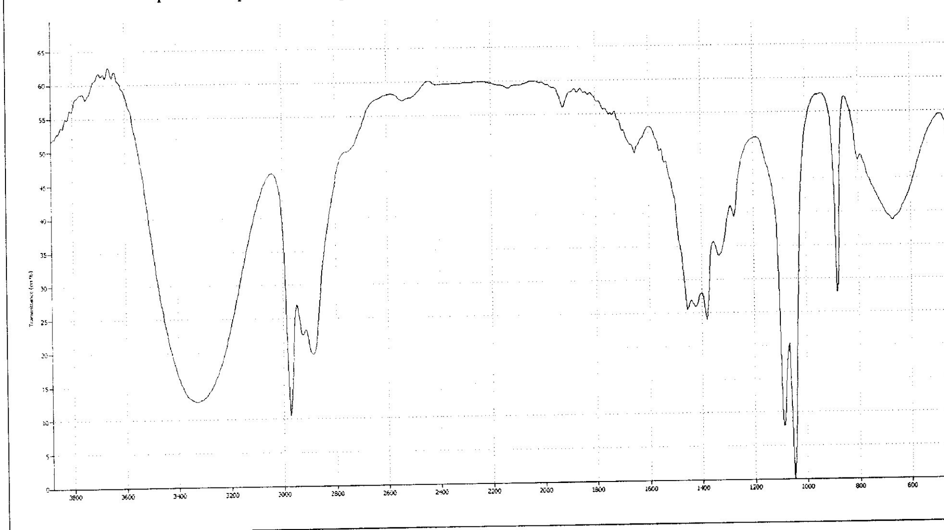
- On se propose d'étudier la structure et les fonctions organiques de ces molécules par spectroscopie.

1) Le document 1 évoque les molécules d'éthanol et d'éthanal : représenter en formule semi-développée ces deux molécules et encadrer leurs fonctions caractéristiques.
2) Quel est le nom du groupe fonctionnel porté par l'éthanol ? A quelle famille appartient cette molécule ?
3) Quel est le nom du groupe fonctionnel porté par l'éthanal ? A quelle famille appartient cette molécule ?
4) Sur les documents 2a et 2b **page 4**, quelle est le nom de la grandeur portée en abscisse dont l'unité est le cm^{-1} ?
5) En utilisant les données spectroscopiques du document 2c **page 4**, associer chaque spectre infrarouge (IR) à la molécule correspondante en justifiant.

Document 2a : Spectroscopie Infrarouge en phase liquide. Spectre IR1 (Source : Specamp)



Document 2b : Spectroscopie Infrarouge en phase liquide. Spectre IR2 (Source : Specamp)



Document 2c : Table de données pour la spectroscopie IR

Liaison	C — C	C — O	C=O (carbonyle)	C — H	O — H
Valeurs en cm^{-1}	1000-1250	1050-1450	1650-1740	2800-3000	3200-3700

Exercice 10

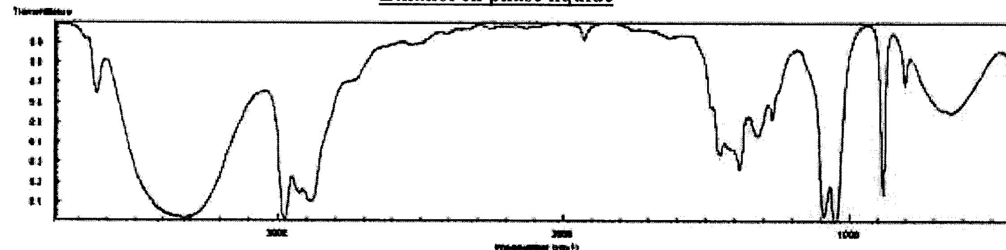
1) Au niveau microscopique, quel est la différence entre l'état liquide et l'état gazeux ?

2) Deux spectres de l'éthanol sont donnés ci-dessous :

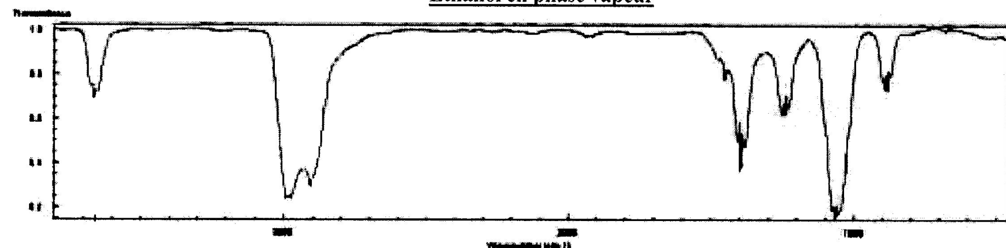
a) Représenter la liaison hydrogène entre deux molécules d'éthanol à l'état liquide.

b) A partir de ces 2 spectres et de l'extrait de table, expliquer ce que signifient « O-H alcool libre » et « O-H alcool lié », dénomination trouvée dans les tables spectroscopiques.

Ethanol en phase liquide

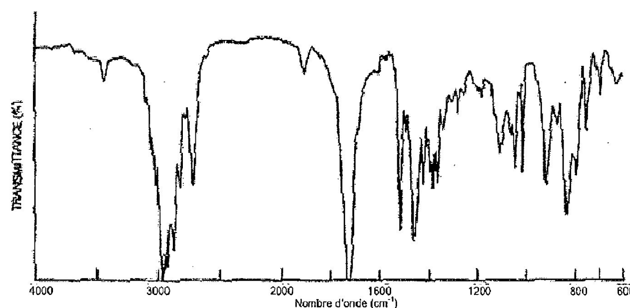


Ethanol en phase vapeur



Exercice 11

L'huile essentielle de cyclamen contient un composé X, isolé en 1919 qui a été utilisé en parfumerie pour sa note florale dès 1921. Des tests d'identifications montrent que X est un aldéhyde, le spectre IR de X est donné ci-dessous.

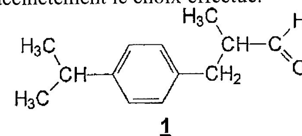


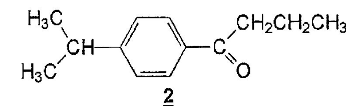
1) Sur le spectre, indiquer les nombres d'onde des bandes caractéristiques de la fonction aldéhyde.

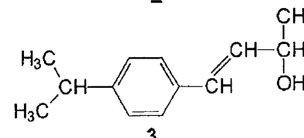
2) Quelle information apporte l'existence des 2 bandes à 1450 et 1500 cm^{-1} sur la structure de X ?

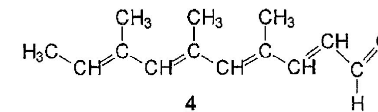
3) Quelle information supplémentaire obtient-on grâce à l'existence du pic à 820 cm^{-1}.

4) A l'aide des conclusions précédentes, identifier X parmi les molécules ci-dessous. Justifier succinctement le choix effectué.









Supplément:

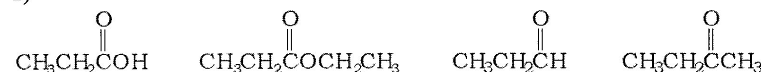
5) X possède un seul carbone asymétrique. L'indiquer sur la formule de X.

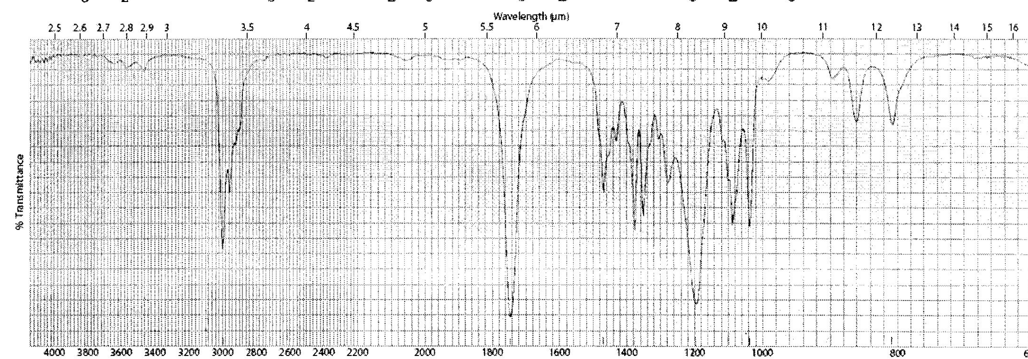
6) Représenter (en représentation de Cram), les 2 stéréoisomères correspondants.

Exercice 12

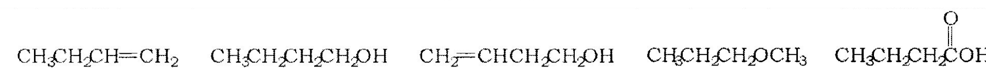
Associer une molécule à chaque spectre

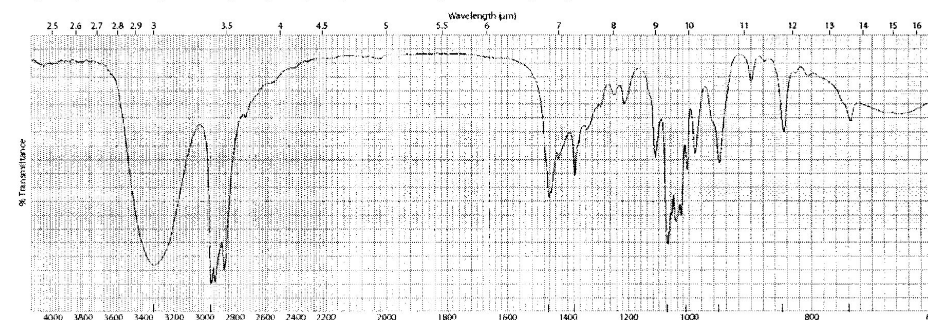
1)



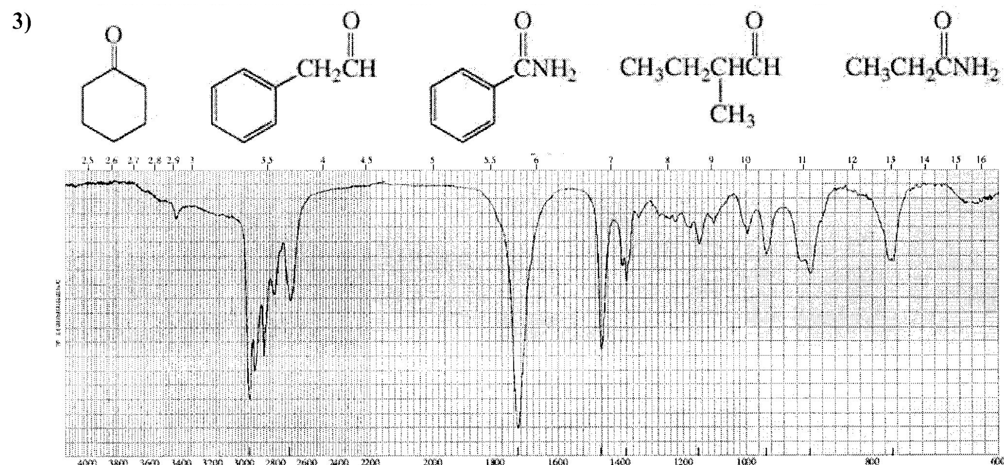


2)





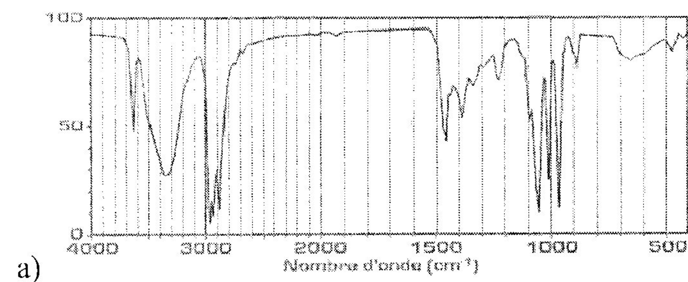
3)



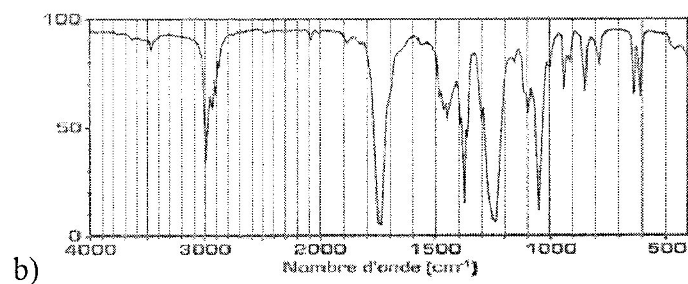
Exercice 13

Ester ? Ether ? Alcool ? Acide ? Cétone ?

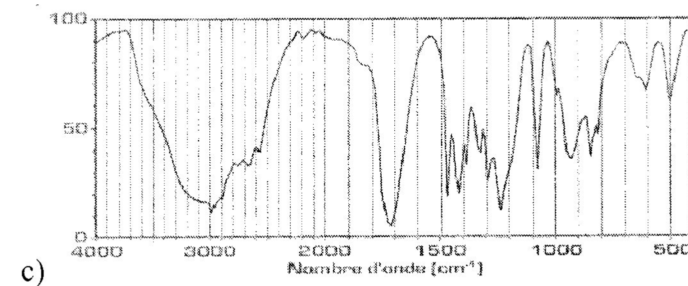
Attribuer à chaque spectre une fonction chimique



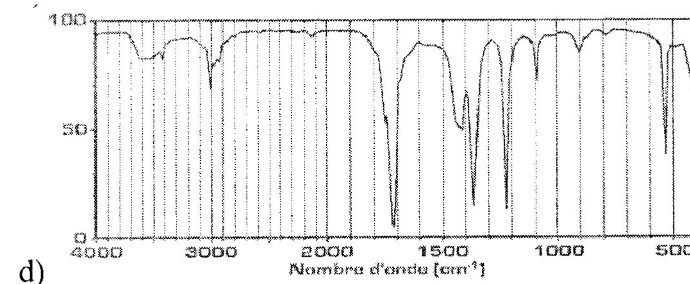
a)



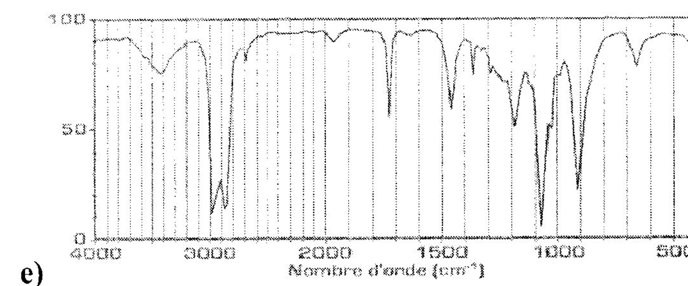
b)



c)



d)



e)

Spectroscopie RMN

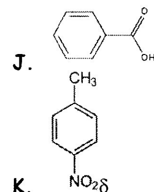
Exercice 14

Dénombrer et identifier à l'aide d'indices a, b, c…les familles de protons équivalents (isochrones) dans les composés suivants :

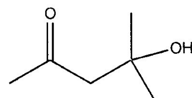
A. CH_4
B. $H_3C-CH_2-CH_3$
C. H_3C-CHO
D. $H_3C-CO-CH_3$
E. $H_3C-CH_2-CO-CH_2-CH_3$
F. $H_3C-CH_2-CHOH-CH_2-CH_3$
G. $H_3C-CO-CH_2-CH_3$
H. $HO-CH_2-CH_2-Cl$
I. $H_3C-CH_2-CO-O-CH=CH_2$

J.

K.

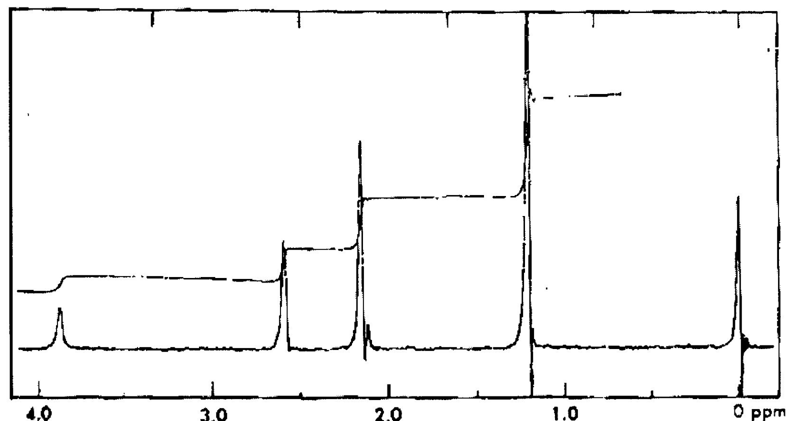


Exercice 15



On considère le spectre RMN du ^1H de la 4-hydroxy-4-méthylpentanone :

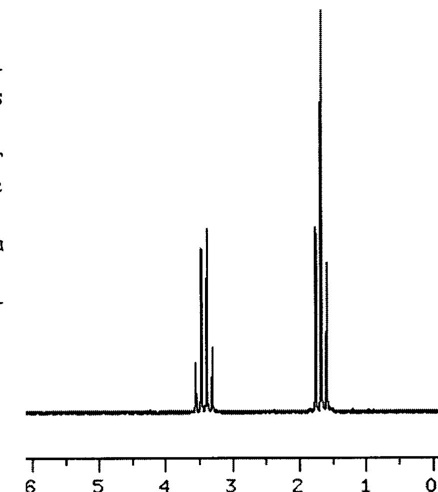
1. Citer les familles chimiques auxquelles appartient le composé étudié.
2. Donner sa formule semi-développée compacte.
3. Identifier sur cette dernière, à l'aide d'indices a, b, c et d, les familles de protons équivalents (isochrones).
4. Proposer alors une interprétation de son spectre RMN du ^1H, enregistré à 60 MHz par rapport au TMS (pic correspondant au signal à δ = 0,0 ppm).



Exercice 16

1. Rappeler la règle de multiplicité des (n+1) pics.
2. On considère le bromure d'éthyle de formule H_3C-CH_2-Br, identifier dans une formule semi-développée les protons équivalents (isochrones).
3. Dans spectre RMN du ^1H du, donné ci-contre, donner le type ainsi que le déplacement chimique de chaque massif.
4. Attribuer à chaque famille un signal en expliquant la multiplicité des signaux observés.
5. Regrouper ces données dans un tableau (voir ci-dessous) donnant l'analyse complète du spectre.

δ (ppm)	Nature du signal	Nombre de H équivalents	Nombre de voisins	Remarque



Exercice 17

1.1- Combien de types différents de protons existe-t-il dans les composés suivants ?
a) CH_3-CH_3 ; b) $CH_3-CH_2-CH_3$; c) $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$; d) $CH_2=CH_2$; e) $CH_3CH=CH_2$

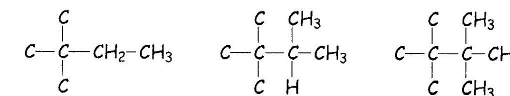
1.2- Repérer les protons isochrones dans les composés suivants ; en déduire le nombre attendu de signaux et préciser les hauteurs relatives des paliers d'intégration :
a) (*Z*)-1,2-dichloroéthène ; b) (*Z*)-1-chloro-2-iodoéthène ; c) 4-aminophénol ;
d) *p*-xylène (1,4-diméthylbenzène) ; e) 3-chloro-4-nitrobenzaldéhyde

1.3- Combien de signaux présente le spectre de RMN des composés suivants ? Quelles sont les hauteurs relatives des paliers d'intégration ?
a) $CH_3-CHCl-CH_3$; b) $(CH_3)_2C=CH_2$; c) $(CH_3)_3CH$; d) (*Z*) $CH_3CH=CHCH_3$

Exercice 18

2.1- Parmi les molécules suivantes, quelles sont celles qui présentent un couplage spin-spin ? Préciser dans chaque cas la multiplicité attendue pour chaque signal.
a) ClH_2C-CH_2Cl ; b) ClH_2C-CH_2I ; c) $(CH_3)_3C-CH_2Br$;
d) $BrHC=CHBr$ (*Z* ou *E*) ; e) (*Z*) $ClHC=CHBr$; f) $IClC=CH_2$

2.2- Préciser l'allure des signaux donnés en spectroscopie RMN par les protons des groupes alkyles suivants ; les positionner en utilisant le tableau des déplacements chimiques :



PHYSIQUE ET MATHS – Soutien scolaire et Cours particuliers - http://www.physique-et-maths.fr

Exercice 19

3.1- Un composé de formule $C_2H_3Cl_3$ a un spectre RMN qui présente un doublet (δ_a = 3,9 ppm) et un triplet (δ_b = 5,8 ppm). Proposer une structure possible pour ce composé.

3.2- Un composé de formule $C_3H_4Br_2$ a un spectre RMN qui présente deux doublets (δ_a = 5,6 ppm et δ_b = 6,0 ppm) et un singulet (δ_c = 4,2 ppm). Proposer une structure possible pour ce composé.

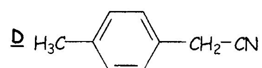
Exercice 20

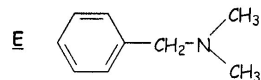
Attribuer chacun des spectres 1,2…5 aux composés suivants :

A : 4,4-diméthylpentan-2-one

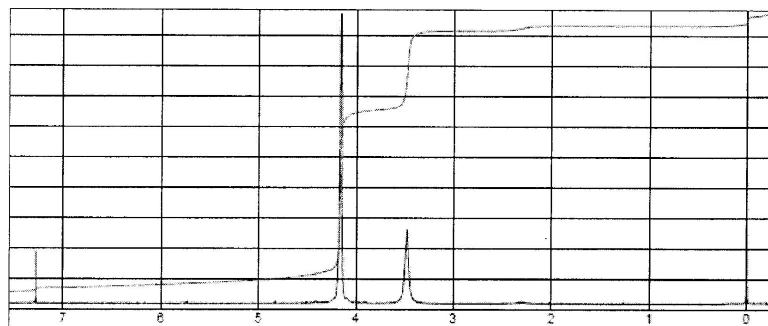
B : acétate de méthyle

C : 2,2,2-trichloroéthanol

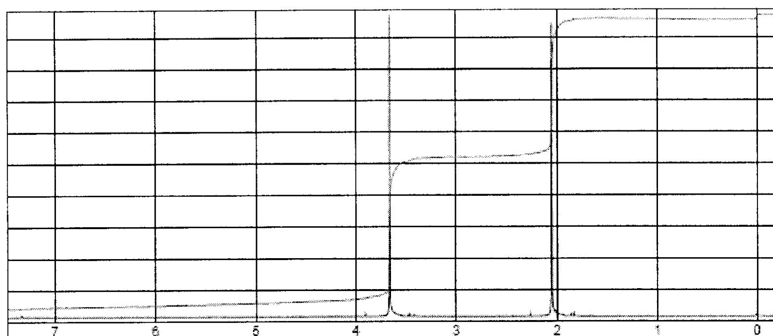
D


E


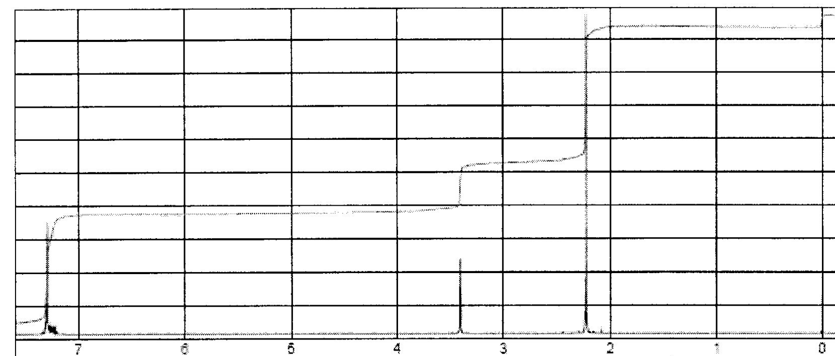
Spectre 1



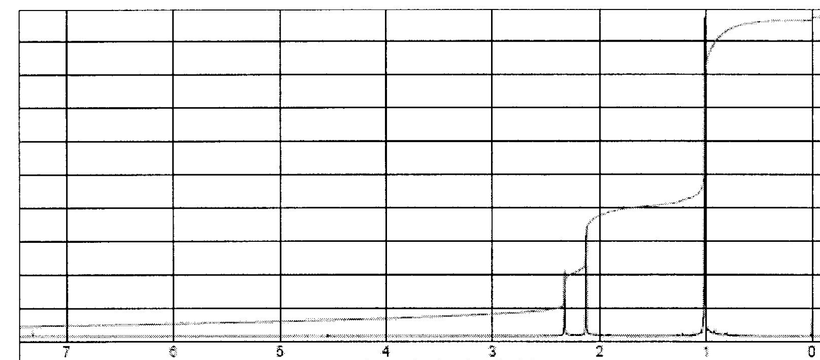
Spectre 2



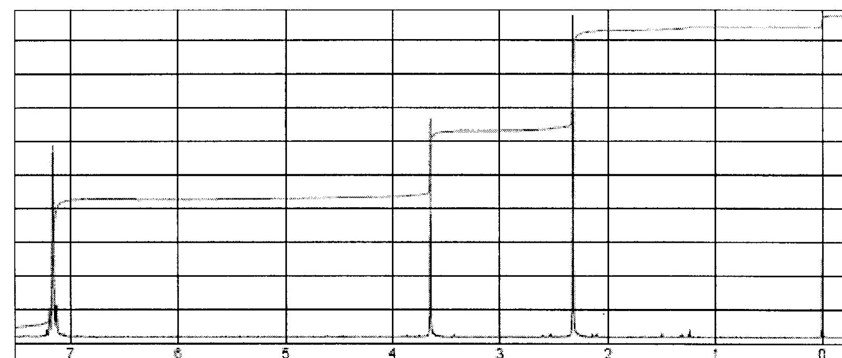
Spectre 3



Spectre 4



Spectre 5

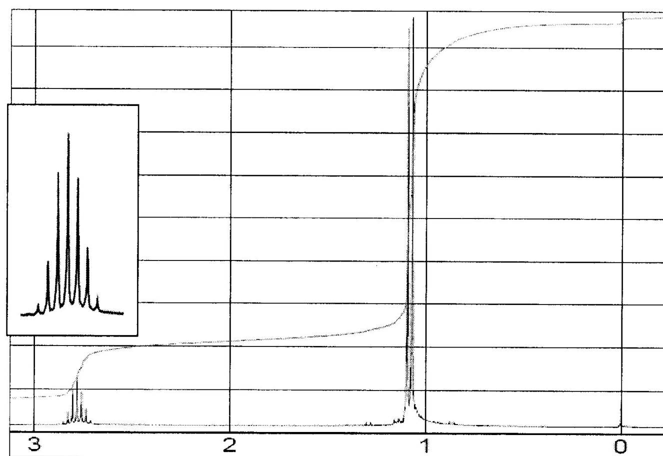


Exercice 21

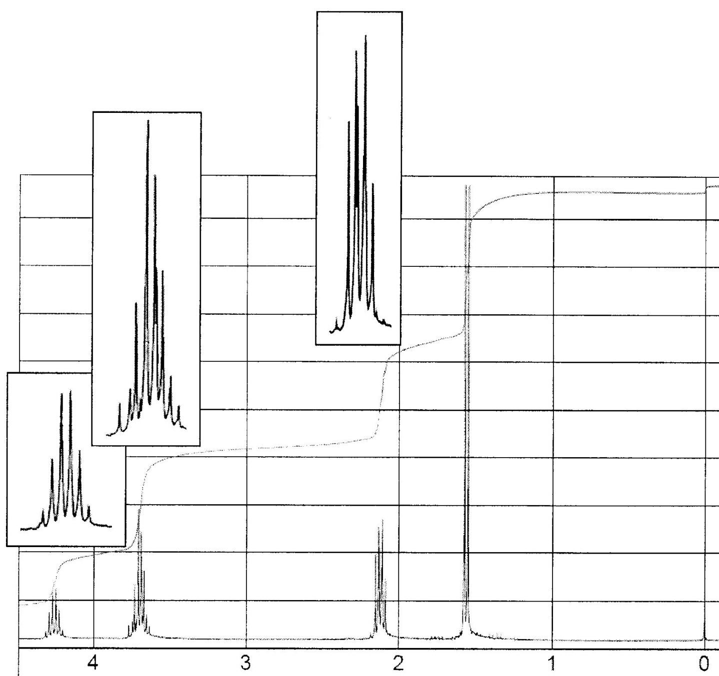
5- Déterminer les formules semi-développées des composés dont les spectres RMN du proton sont reproduits ci-dessous.

A : $C_7H_{14}O$	B : $C_4H_8Cl_2$	C : C_4H_9Br	D : $C_8H_8O_2$

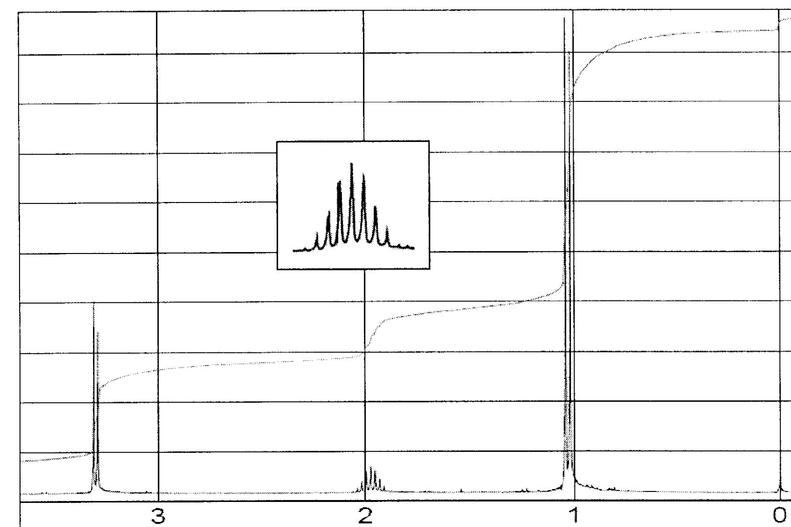
Spectre du composé **A**



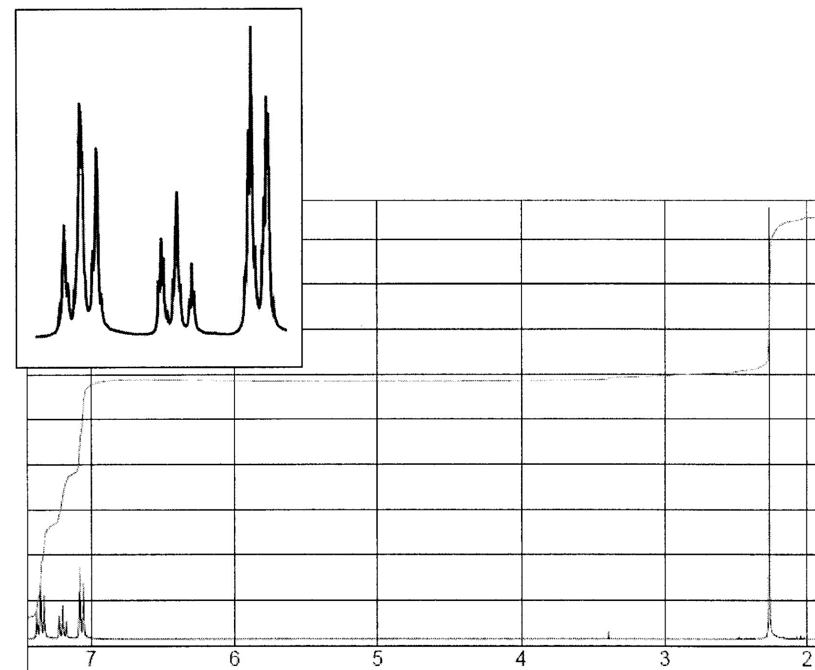
Spectre du composé **B**



Spectre du composé **C**



Spectre du composé **D**



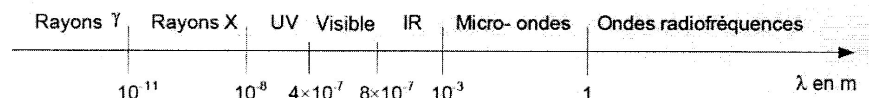
Exercice 22

I. La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

- La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire ou RMN consiste à soumettre une espèce chimique à une onde électromagnétique radiofréquence et à l'action d'un champ magnétique constant. A une fréquence particulière appelée fréquence de résonance, certains noyaux de l'espèce chimique vont être le siège d'une transition énergétique.
- Les effets de cette transition sont détectés par une sonde.
- La valeur de la fréquence de résonance dépend de la nature du noyau et de son environnement. La spectroscopie utilisée ici est uniquement celle du noyau d'hydrogène |H. souvent appelée RMN du proton.
- L'échantillon à analyser est dissous dans un solvant deutéré de formule brute $CDC\ell_3$ où le noyau d'hydrogène ${}^1_1H$ a été remplacé par le noyau de deutérium noté D.
- L'imagerie par résonance magnétique (IRM) est une application de la RMN du proton dans le domaine du diagnostic médical. Dans le corps humain, l'hydrogène est essentiellement présent dans l'eau. L'intensité du signal reçu dépend donc de la teneur en eau dans les tissus. Toute anomalie de la teneur en eau est alors facilement détectée. L'organe à visualiser, voire le corps entier du patient, est placé dans un puissant électroaimant qui crée un champ magnétique. Un traitement numérique permet de produire des images de coupes de l'organe à partir de l'intensité des signaux enregistrés.

Données :

- Symbole du noyau de deutérium ${}^2_1H$ noté D
- Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3{,}00 \times 10^8$ m.s^{-1}
- Constante de Planck : $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J.s
- $1\text{eV} = 1{,}6.10^{-19}$ J
- Relation de Planck : $E = h\upsilon = \frac{h \times c}{\lambda}$ avec E en J ; h en J.s ; c en m.s^{-1} ; λ en m.
- Domaines des ondes électromagnétiques



- Éléments présents dans les organes, tissus mous et os

Principaux éléments constitutifs des organes et tissus mous		
Carbone	Hydrogène	Oxygène

Principaux éléments présents dans les os	
Calcium	Phosphore

1. RMN du proton dans une molécule organique

1.1. Le solvant deutéré

1.1.1 Donner la composition du noyau de deutérium. Comment qualifie-t-on deux noyaux tels que l'hydrogène ${}^1_1H$ et le deutérium ${}^2_1H$?

1.1.2 Dessiner la représentation de Cram de $CDC\ell_3$ similaire à CH_4.

1.1.3 Quel est l'intérêt d'utiliser un solvant ne comportant pas de noyau d'hydrogène ${}^1_1H$?

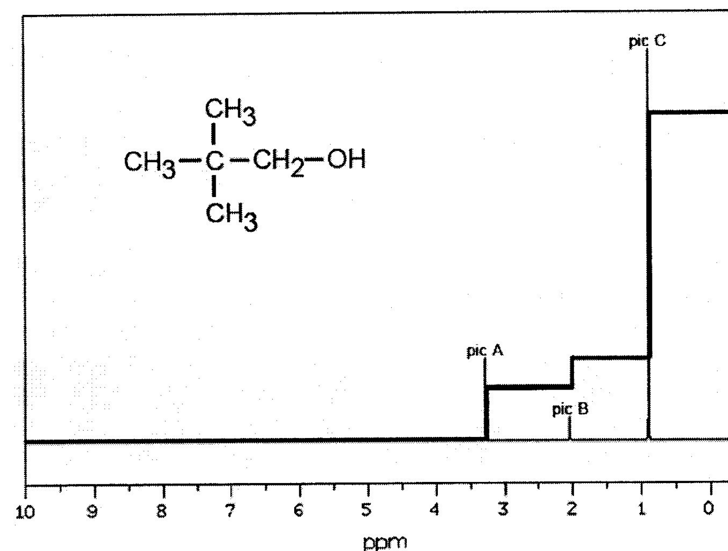
1.2. Rayonnement utilisé

1.2.1 La transition observée lors de la résonance se fait entre deux niveaux d'énergie séparés de $\Delta E = 1{,}20\ \mu$eV. Calculer la fréquence υ du photon associé puis sa longueur d'onde λ.

1.2.2 Vérifier que le domaine des ondes utilisées est bien celui indiqué dans le texte introductif.

1.3. Exploitation du spectre RMN d'une molécule organique

- Le spectre R MN à 300 MHz d'une molécule organique et son intégration sont représentés ci-dessous :



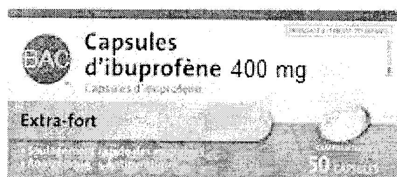
1.3.1 Donner le nom systématique (nomenclature officielle) de la molécule organique.

1.3.2 Exploiter le spectre RMN et sa courbe d'intégration pour attribuer à chaque pic son groupe de protons équivalents.

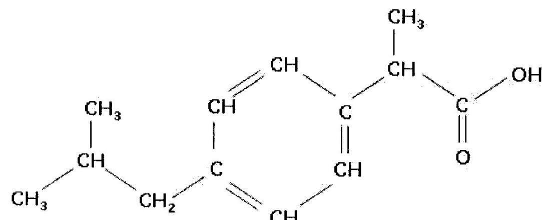
Sujets Devoirs / Sujets baccalauréat

Exercice 1

- L'ibuprofène est une espèce chimique utilisée pour ses propriétés anti-inflammatoire, antalgique et antipyrétique. Elle constitue le principe actif de divers médicaments (voir *doc.1*). Sa synthèse a fait l'objet de nombreux procédés, dont nous allons étudier deux d'entre eux.



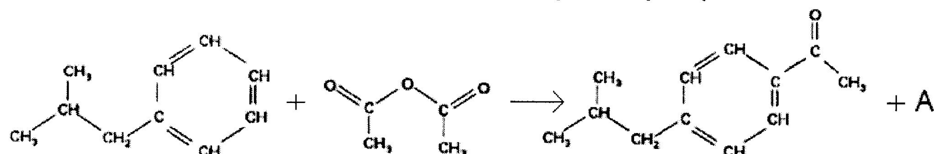
Doc.1 : *Etiquette d'un médicament à base d'ibuprofène*



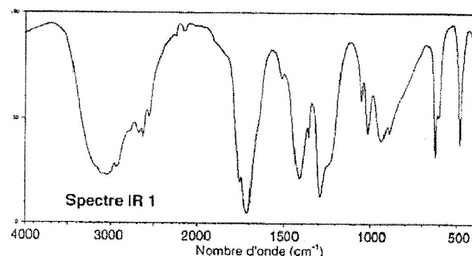
Doc.2 : *formule semi-développée de la molécule*

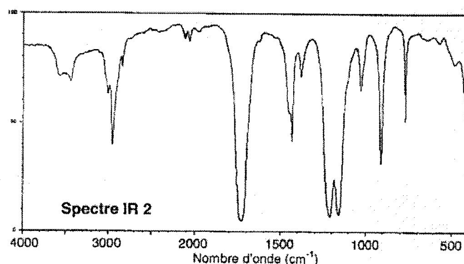
➢ **Données** : M(C) = 12,0 g.mol^{-1} ; M(H) = 1,0 g.mol^{-1} ; M(O) = 16,0 g.mol^{-1} ;
Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}

1. **La molécule d'ibuprofène**
   - **1.1.** Sur la formule semi-développée de l'ibuprofène donnée en **annexe page 7**, entourer le groupe caractéristique.
     A quelle famille de molécules organiques appartient-elle ?
   - **1.2.** Donner la formule brute de l'ibuprofène.
   - **1.3.** Calculer la masse molaire moléculaire M de l'ibuprofène.
   - **1.4.** Combien de molécules d'ibuprofène contient une capsule du médicament du **doc.1 ci-dessus** ?
2. **Synthèse de l'ibuprofène par le procédé BOOTS**
   - Le procédé **BOOTS** met en jeu six étapes successives, dont la première a pour équation bilan :



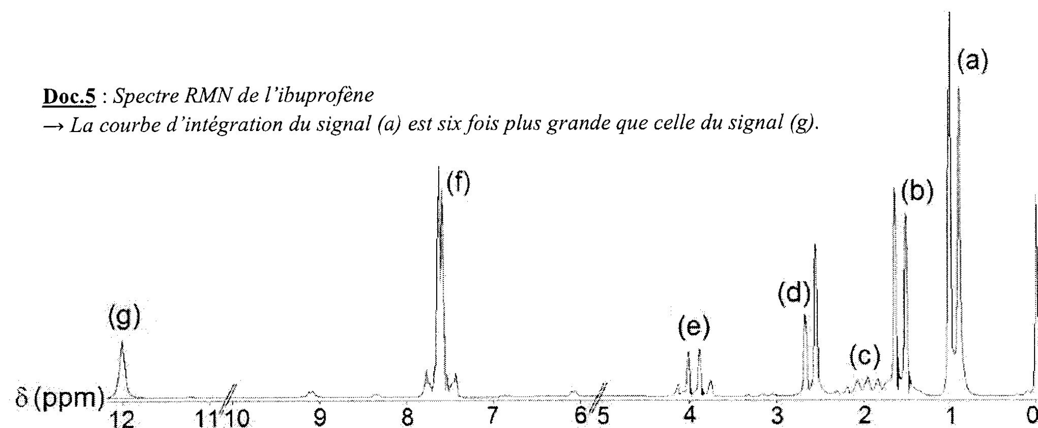
   - **2.1.** À partir de cette équation, vérifier que la molécule A peut correspondre à l'acide éthanoïque.
   - **2.2.** Ecrire la formule développée de l'acide éthanoïque.
   - **2.3.** Un autre produit possible serait le méthanoate de méthyle. Comment nomme-t-on ces deux molécules ?
   - **2.4.** Les deux spectres infrarouges ci-dessous sont ceux de ces deux molécules. Identifier celui de l'acide éthanoïque en expliquant le choix. (Voir aussi le **Doc.4 page 6**)



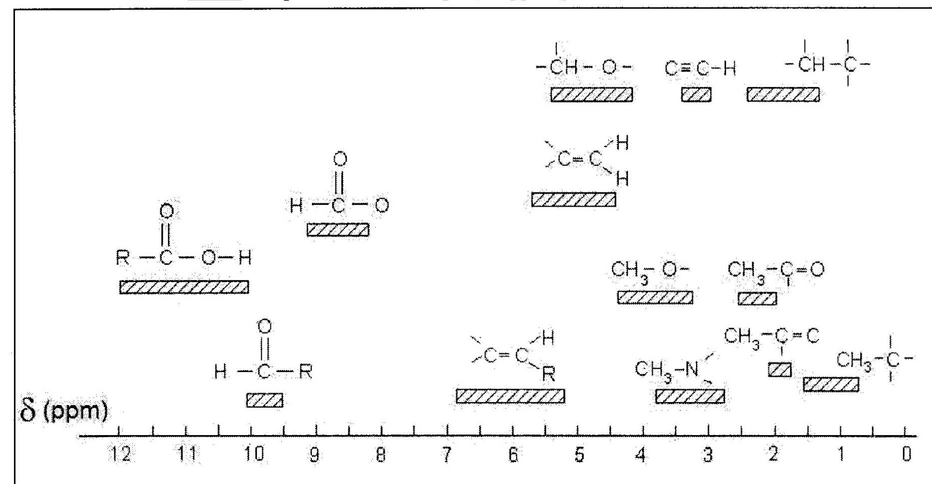


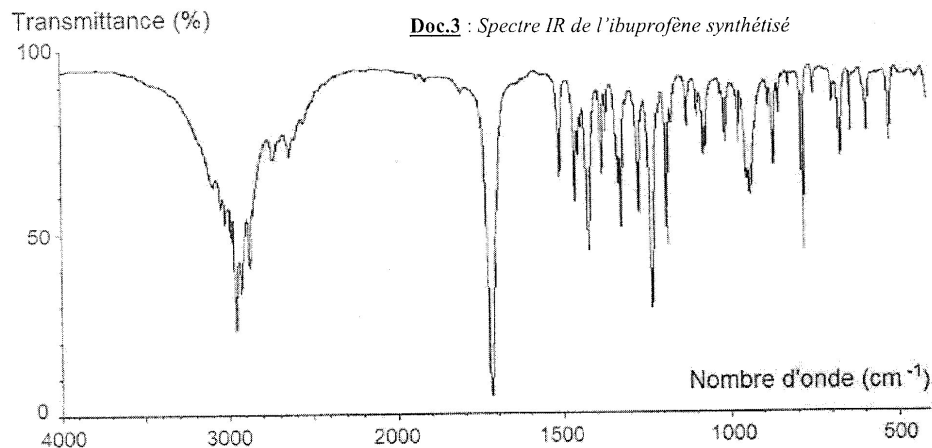
3. **Etude du produit de synthèse par le procédé BOOTS**
   - Le produit de synthèse est obtenu après 5 autres étapes. Afin de vérifier la nature du produit synthétisé, on réalise son spectre IR (infrarouge), puis son spectre RMN (résonance magnétique nucléaire) du proton.
   - **3.1.** En utilisant le **Doc.3 page 6** et le **Doc.4 page 6**, expliquer si la molécule d'ibuprofène peut absorber la radiation de longueur d'onde $\lambda = 5{,}80$ µm.
   - **3.2.** Sur la formule semi-développée de l'ibuprofène donnée en **annexe page 7**, flécher le(ou les) atome(s) d'hydrogène associé(s) au signal (g) du spectre RMN. Justifier la réponse à l'aide du **Doc.6 ci-dessous**.
   - **3.3.** Expliquer pourquoi le signal (g) est un singulet.
   - **3.4.** Sur la formule semi-développée de l'ibuprofène donnée en **annexe page 7**, flécher le(ou les) atome(s) d'hydrogène associé(s) au signal (a) du spectre RMN. Justifier la réponse à l'aide de la courbe d'intégration.
   - **3.5.** Expliquer la multiplicité du signal (a).

Doc.5 : *Spectre RMN de l'ibuprofène*
→ *La courbe d'intégration du signal (a) est six fois plus grande que celle du signal (g).*



Doc.6 : *Déplacements chimiques en ppm (partie par million)*





Exercice 2 *Liban Mai 2013*

1. L'acide lactique

La formule semi-développée de l'acide lactique est la suivante : $H_3C - CH(OH) - C(=O)OH$

1.1. Étude de la molécule d'acide lactique

1.1.1. Donner la formule topologique de cet acide.

1.1.2. Entourer sur la représentation précédente les groupes caractéristiques présents dans la molécule et les nommer.

1.2. Analyse spectroscopique

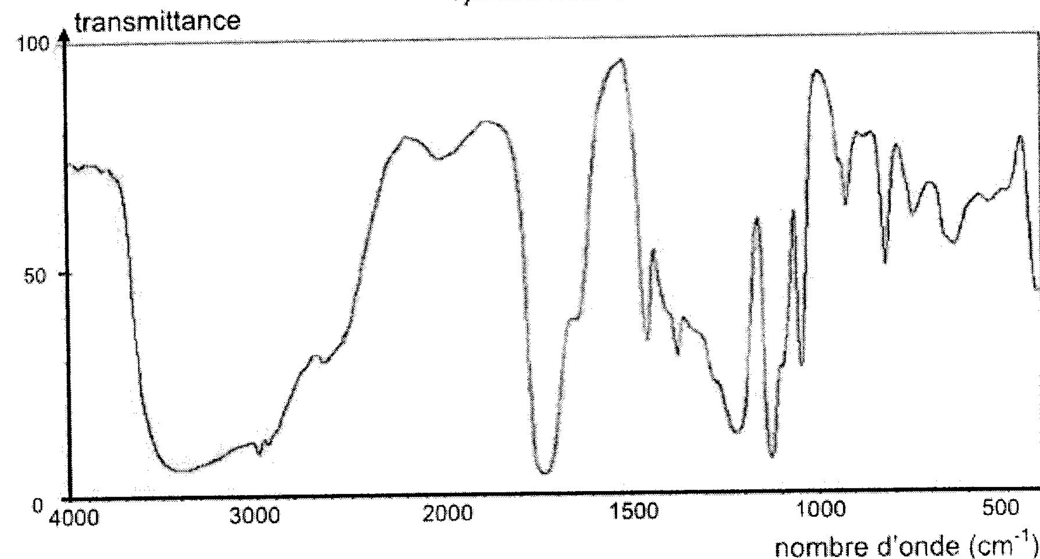
1.2.1. Parmi les spectres IR proposés dans le document 1 ci-après, choisir en justifiant celui correspondant à l'acide lactique.

1.2.2. Prévoir, en justifiant la réponse, le nombre de signaux présents dans le spectre RMN de l'acide lactique ainsi que leur multiplicité.

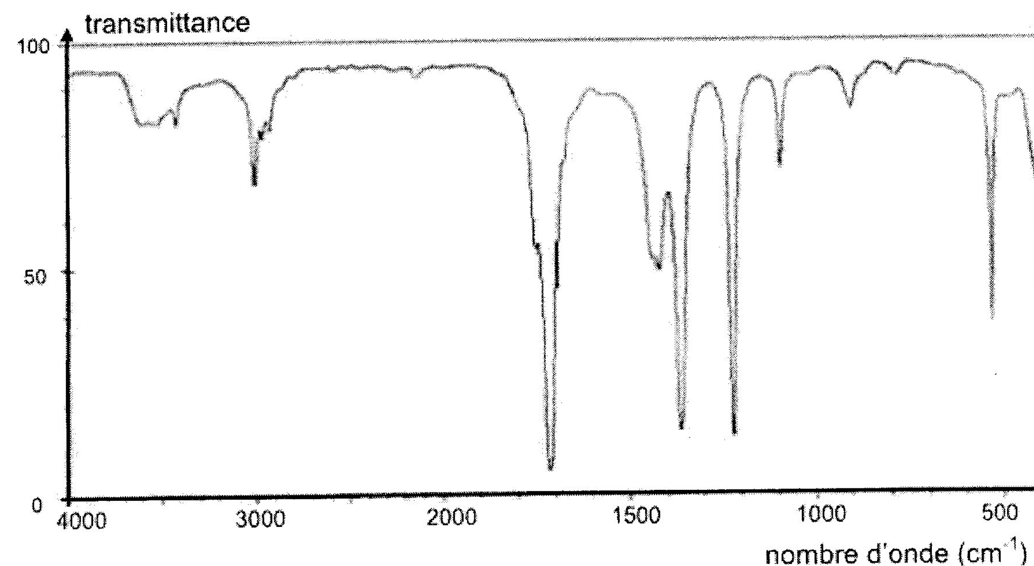
Donnée : bandes d'absorption en spectroscopie IR

Liaison	C–C	C=O	O–H (acide carboxylique)	C–H	O–H (alcool)
Nombre d'onde (cm^{-1})	1000 - 1250	1700 - 1800	2500 - 3200	2800 - 3000	3200 - 3700

Spectre IR n°1



Spectre IR n°2



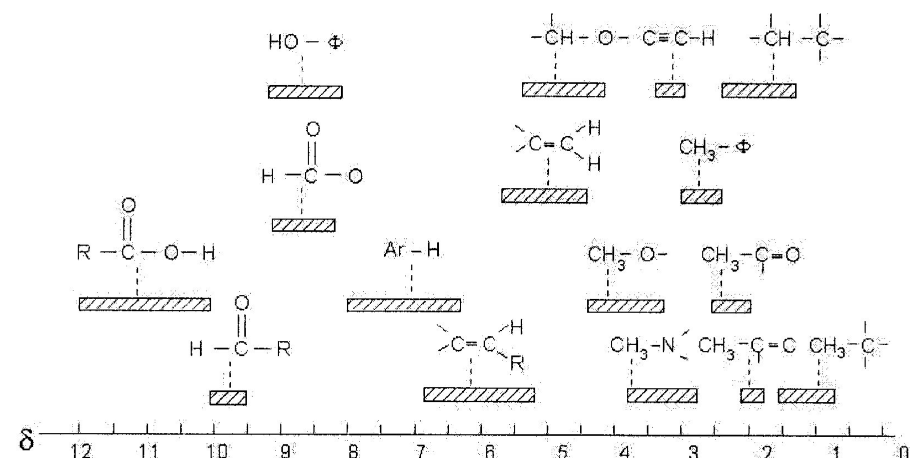
Annexe 1 – Table spectroscopie infra-rouge

Liaison	Famille chimique	Nombre d'onde σ (cm^{-1})	Intensité	Mode de vibration
O-H libre	Alcool libre	3580 - 3670	F	Valence
O-H lié	Alcool lié	3200 - 3400	F	Valence
N-H	Amine primaire	3100 – 3500 (2 bandes)	m	Valence
N-H	Amine secondaire	3100 – 3500	m	Valence
N-H	Amide	3100 – 3500 (1 bande amide II et 2 bandes amines I)	F	Valence
= C_{tri} –H	Alcène	3000 - 3100	m	Valence
= C_{tri} - H	Aromatique	3030 - 3080	m	Valence
C_{tet}-H (carbone tétraédrique)	alcane	2810 - 3000	F	Valence
= C_{tri}-H	aldéhyde	2700 - 2900	m	Valence
O-H	Acide carboxylique	2500 - 3200	F	Valence
C_{tri} = O	Aldéhyde et cétone	1650 - 1730	F	Valence
C_{tri} = O	Acide carboxylique	1680 - 1710	F	Valence
C_{tri} = O	ester	1700 - 1740	F	Valence
C_{tri} = O	amide	1650 - 1700	F	Valence
C_{tri} = C_{tri}	alcène	1000 - 1250	m	Valence
C_{tri} = C_{tri}	aromatique	1600 à 1450 (3 à 4 bandes)	m	Valence
N – H	Amine ou amide	1560 - 1640	F ou m	déformation
$C_{tét}$-H	alcane	1000 - 1250	F	déformation
$C_{tét}$- O	Alcool	1050 - 1450	F	Valence
$C_{tét}$- N	amine	1000 - 1400		Valence
C_{tri}-H (de CH=CH)	alcène			
E		1000-950	F	déformation
Z		650 - 770	m	déformation

Annexe 2 – Table spectroscopie infra-rouge Classement par fonction

Fonction	liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	intensité
alcool	O-H alcool libre	3580-3670	F ; fine
	O-H alcool lié	3200-3400	F ; large
acide carboxylique	O-H alcool lié	3200-3400	F ; large
	C=O acide	1680-1710	F
aldéhyde	C_{tri}-H aldéhyde	2750-2900	m
	C=O aldéhyde	1650-1730	F
cétone	C=O cétone	1650-1730	F
ester	C=O ester	1700-1740	F
amine	N-H amine	3100-3500	m
	N-H amine	1560-1640	F ou m
amide	N-H amide	3100-3500	F
	N-H amide	1560-1640	F ou m
	C=O amide	1650-1700	

Annexe 3 – Table spectroscopie RMN



Annexe 4 – Table spectroscopie RMN

H + environnement	déplacement chimique du proton (ppm)
C-H voisins de C	
C-CH- (CH_3 à CH) -CH_2-cycle -C=C-CH- (CH_3 à CH) -C≡C-H -C=CH- (CH à CH_2) Ar-H	0,9-1,5 1,5 1,6-2,3 3,1 5,1-5,3 7,0-9,0
O-H	
R-OH (alcools) Ar-OH (phénols) R-CO-OH (acides carboxyliques) C=C-OH (énols)	0,7-5,5 4,2-7,1 8,5-13 11-17
N-H	
R-NH- (alkylamines) Ar-NH- (amines aromatiques) R-CO-NH- (amides)	0,6-5 2,9-4,7 2,8-5
C-H lié à O	
R-CH-OH (alcools) (CH_3 à CH) R-O-CH- (éthers) (CH_3 à CH) Ar-O-CH (esters) (CH_3 à CH) R-CO-O-CH (esters) (CH_3 à CH) RCHO (aldéhydes)	3,4-3,9 3,3-3,7 3,8-4,3 3,7-4,8 9,9
C-H lié à C=O	
R-CO-CH (cétones) (CH_3 à CH) HO-CO-CH-R (acides) (CH_3 à CH) RO-CO-CH-R (esters) (CH_3 à CH)	2,2-2,7 2,0-2,4 2,0-2,4